

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-052861

(43)Date of publication of application : 23.02.2001

(51)Int.Cl.

H05B 33/10

(21)Application number : 11-224065

(71)Applicant : SHARP CORP

(22)Date of filing : 06.08.1999

(72)Inventor : FUJITA YOSHIMASA
KAWASE NORITAKA

(54) COATING LIQUID FOR FORMING ORGANIC LAYER IN ORGANIC LED DISPLAY AND MANUFACTURE OF ORGANIC LED DISPLAY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic LED display with excellent electrical characteristics, by flattening the surface shape of a film made by an ink-jet printer mode, and eliminating a boundary face in an organic layer.

SOLUTION: In the case of an organic LED display having an organic layer made up of a luminous layer, or of a luminous layer and a charge transfer layer, this coating liquid for organic layer formation is made up of an organic material necessary for forming the organic layer, or its precursor and a solvent, it has a vapor pressure of 10 mm Hg or less at 20° C in the solvent, and it includes at least one kind of low-volatility liquid solvent having a boiling point not higher than the quality-changing temperature of the organic material or not higher than the transition temperature of the precursor. The method for manufacturing this organic LED display includes a process for forming by an ink-jet mode at least one layer of coating film out of the coating liquid for organic layer formation for an organic LED display, and a process for forming an organic layer by heating and drying the coating film at a temperature not lower than the boiling point of a liquid organic solvent included in the coating liquid and having low volatility at ordinary temperatures.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

11.01.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-52861

(P2001-52861A)

(43) 公開日 平成13年2月23日 (2001.2.23)

(51) Int.Cl.⁷

H 0 5 B 33/10

識別記号

F I

H 0 5 B 33/10

データベース (参考)

3 K 0 0 7

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平11-224065

(22) 出願日 平成11年8月6日 (1999.8.6)

(71) 出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72) 発明者 藤田 悦昌

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャープ株式会社内

(72) 発明者 川瀬 徳隆

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャープ株式会社内

(74) 代理人 100065248

弁理士 野河 信太郎

Fターム (参考) 3K007 AB04 AB15 AB18 BA06 CA01
CB01 DA01 DA06 DB03 EB00
FA01

(54) 【発明の名称】 有機LEDディスプレイの有機層形成用塗液及び有機LEDディスプレイの製造法

(57) 【要約】

【課題】 インクジェットプリンター方式で作製した膜の表面形状を平坦化し、有機層内での界面をなくすことで電気的特性の優れた有機LEDディスプレイを得ることを課題とする。

【解決手段】 発光層、又は発光層と電荷輸送層とからなる有機層を有する有機LEDディスプレイの有機層を形成するのに必要な有機材料又はその前駆体と溶媒とからなり、溶媒中に20℃で10mmHg以下の蒸気圧を有し、有機材料の変質温度以下又は前駆体の変換温度以下の沸点を有する低揮発性の液状の溶媒を少なくとも1種含むことを特徴とする有機LEDディスプレイの有機層形成用塗液をインクジェット方式により塗布して少なくとも1層の塗膜を形成する工程と、塗液中の常温で低揮発性の液状の有機溶媒の沸点以上の温度で、塗膜を加熱乾燥して有機層を形成する工程を含む有機LEDディスプレイの製造方法により上記課題を解決する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 発光層、又は発光層と電荷輸送層とからなる有機層を有する有機LEDディスプレイの有機層を形成するのに必要な有機材料又はその前駆体と溶媒とからなり、溶媒中に20℃で10mmHg以下の蒸気圧を有し、有機材料の変質温度以下又は前駆体の変換温度以下の沸点を有する低揮発性の液状の溶媒を少なくとも1種含むことを特徴とする有機LEDディスプレイの有機層形成用塗液。

【請求項2】 低揮発性の液状の溶媒が、有機材料の融点以下の沸点を有する請求項1に記載の塗液。

【請求項3】 有機層が多層積層膜からなる場合、低揮発性の液状の溶媒が、各層を形成する有機材料の変質温度又は、前駆体の変換温度の内の最も低い温度以下の沸点を有する請求項1に記載の塗液。

【請求項4】 低揮発性の液状の溶媒が、各層を形成する有機材料の融点のうち最も低い温度以下の沸点を有する請求項3に記載の塗液。

【請求項5】 低揮発性の液状の溶媒が、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、グリセリン、N、N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、シクロヘキサノン、シクロヘキサノール、1-プロパノール、オクタン、ノナン、デカン、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン又はo-キシレンである請求項1～4のいずれか1つに記載の塗液。

【請求項6】 請求項1～5のいずれか1つに記載の有機LEDディスプレイの有機層形成用塗液を、インクジェット方式により吐出して少なくとも1層の塗膜を形成する工程と、塗液中の低揮発性の液状の溶媒の沸点以上の温度で、塗膜を加熱乾燥して有機層を形成する工程を含む有機LEDディスプレイの製造方法。

【請求項7】 加熱乾燥が、有機材料の変質温度以下又は、前駆体の変換温度以上で行われる請求項6に記載の製造方法。

【請求項8】 加熱乾燥が、有機材料の変質温度以下で行われる請求項7に記載の製造方法。

【請求項9】 有機LEDディスプレイが有機材料からなる有機層を2層有し、その内の少なくとも1層をインクジェット方式により形成する場合、加熱乾燥が、互いに接する2層の有機材料の融点のうち高い方の融点以下の温度で行われる請求項6～8のいずれか1つに記載の製造方法。

【請求項10】 有機LEDディスプレイが有機材料からなる有機層を3層以上有し、その内の少なくとも1層をインクジェット方式により形成する場合、加熱乾燥が、互いに接する2つの層の有機材料の融点のうち高い

方の融点を、他の互いに接する2つの層の有機材料の融点のうち高い方の融点と比較して、最も低い融点以下の温度で行われる請求項6～8のいずれか1つに記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機LEDディスプレイの有機層形成用塗液及び有機LEDディスプレイの製造法に関する。更に詳しくは、本発明は、インクジェット方式による有機LEDディスプレイの製造に関し、ノズルでの目詰まりを防止し、連続して安定的に有機LEDディスプレイを得ることができる有機LEDディスプレイの有機層形成用塗液及びその塗液を用いた有機LEDディスプレイの製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、発光層形成用の材料として高分子材料を用いた有機LEDディスプレイの作製にはスピンコート法が用いられていた。この方法は、発光層のパターニングが不可能であるため、この方法を実際のフルカラー表示パネルの作製方法に適用した例は報告されていない。しかし、近年、パターニングを行うためのひとつの方法として、3原色を発光する発光層を、インクジェット方式により作製する方法が提案された（特開平10-12377号公報、特開平10-153967号公報、特開平11-54270号公報、特開平11-54272号公報、Appl. Phys. Lett. 72, 519, 1998、Appl. Phys. Lett. 72, 2660, 1998）。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来は高分子材料を溶解させる溶媒として、一部水が使用されているが、大部分は、ジクロロメタン、ジクロロエタン、メタノールのような揮発性の高い溶剤が使用されている。そのため、これらの溶媒を用いてインクジェット方法により、画素を形成した場合、吐出後すぐに高分子材料が乾燥してしまう。その結果、平坦な膜が形成されず、有機LEDディスプレイに発光ムラを生じさせるといった問題が生じる。また、複数回塗液を吐出させることにより層を形成する場合、上記と同様の原因により層内部で界面ができ、その結果、電気的特性が劣化するといった問題が生じる。

【0004】従来のインクジェット方式による印刷の分野では、低蒸気圧の溶剤を混合することをこの問題の対策としている。このような低蒸気圧の溶剤は沸点が高いことが知られている。この溶剤は、従来の印刷の場合には、紙に溶剤が染み込むため、残留溶剤の存在は問題とならない。しかし、有機LEDディスプレイの作製においては、ガラス等の基板上に塗液を吐出するため、残留溶媒は素子特性の劣化の原因となる。このため、有機LEDディスプレイの作製時には、残留溶剤を完全に除去する必要が生じる。そのため加熱乾燥により溶剤を飛ばす必要が生ずる（特開平11-54272号公報）。し

かし、この特許においては乾燥温度を120℃以下にしており、このような温度では低揮発性の溶媒を完全に除去することは不可能である。

【0005】また、この様な溶剤を高温で加熱乾燥により除去する際、高分子材料にも熱が加えられることとなる。その結果、高分子材料の分解、変質等による素子の破壊、劣化が生じるという問題があった。更に、高分子材料からなる多層膜を形成した際に、加熱乾燥される層とこの層に接する層間で材料同士が混合することにより、素子特性の劣化が引き起こされるという問題もあった。

【0006】更に、インクジェット方式を用いて有機LEDディスプレイを作製する場合、ノズルで目詰まりを起こすという問題が生じていた。目詰まりの解決方法として、吉森らは、イソプロピルアルコールを溶媒中に混入する方法を提案している（第59回応用物理学会学術講演会, 16p-YH-15）。しかし、この方法でも、完全に目詰まりを防止することはできなかった。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題を鑑み、鋭意検討を行った結果、特定の性質の有機溶媒を含む有機LEDディスプレイの有機層形成用塗液を用い、インクジェット方式で有機層を形成することで、表面形状を平坦化することができ、層内部での界面の形成を防止でき、ノズルでの目詰まりを防止することが可能となることを見出した。また、塗液を用いて形成した塗膜を、所定の加熱乾燥工程に付すことで素子の破壊及び劣化を引き起こさないで残留溶媒を完全に除去すること、更には発光ムラを解消することが可能であることを見出した。

【0008】かくして本発明によれば、発光層、又は発光層と電荷輸送層とからなる有機層を有する有機LEDディスプレイの有機層を形成するのに必要な有機材料又はその前駆体と溶媒とからなり、溶媒中に20℃で10mmHg以下の蒸気圧を有し、有機材料の変質温度以下又は前駆体の変換温度以下の沸点を有する低揮発性の液状の溶媒を少なくとも1種含むことを特徴とする有機LEDディスプレイの有機層形成用塗液が提供される。更に本発明によれば、上記有機LEDディスプレイの有機層形成用塗液を、インクジェット方式により吐出して少なくとも1層の塗膜を形成する工程と、塗液中の低揮発性の液状の溶媒の沸点以上の温度で、塗膜を加熱乾燥して有機層を形成する工程を含む有機LEDディスプレイの製造方法が提供される。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明を説明する。まず、本発明の対象の有機LEDディスプレイは、例えば図1に示す如き構成を有している。図1の有機LEDディスプレイは、基板1上に、第1電極2、発光に寄与する有機層3及び第2電極4がこの順で形成された構成を有し

ている。

【0010】有機層3は、少なくとも1層の発光層を有している。より詳しくは、発光層の単層構造、あるいは、電荷輸送層と発光層の多層構造であってもよい。ここで、電荷輸送層及び発光層自体も多層構造を有してもよい。ここで、本発明の有機LEDディスプレイの有機層形成用塗液は、有機層中の少なくとも1層を形成するために使用される。

【0011】本発明の有機LEDディスプレイの有機層形成用塗液は、発光層形成用塗液と電荷輸送層形成用塗液に大別できる。ここで、発光層形成用塗液には、発光層形成用の導電性、蛍光性又はその両方の性質を有する有機材料又はその前駆体を、低揮発性の液状の溶媒を少なくとも1種含む溶媒に溶解又は分散させた塗液を用いることができる。

【0012】上記性質を有する溶媒を含むことで、塗液を基板、電極又は有機膜上に吐出した後でも、塗液はウェット状態を保ち続けることが可能となる。その結果、平坦な膜を形成することができ、発光ムラを解消することが可能となる。また、吐出した塗液と接するように、更に塗液を吐出した際に、先に吐出した塗液と後に吐出した塗液とをウェット状態で混じり合わせることができる。そのため従来膜内に生じていた界面の形成を防ぐことができる。よって、電気特性の劣化を防止することが可能となる。

【0013】上記性質を有する溶媒を含むことで、塗液の揮発性が低下し、その結果、ノズルでの目詰まりを防止することが可能となる。また、溶媒は、有機材料の変質温度又は前駆体の変換温度以下の沸点を有することが好ましい。ここで、変質温度とは、有機材料をある温度まで過熱し、冷却した際に、有機材料の特性が変わってしまう温度のことである。例えば、酸化温度、分解温度等が挙げられる。一方、変換温度とは、前駆体が、目的の有機材料に変換するときの温度である。例えば、イオン性のチオフェン環の置換基を有する非共役系高分子が、共役系高分子に変換する時の温度等が挙げられる。

【0014】上記沸点を持つ溶媒を用い、有機材料の変質温度以下又は前駆体の変換温度以上、及び前記低揮発性の溶媒の沸点以上の温度で加熱乾燥することで、有機材料に分解、変質等の熱的ダメージを与えることなく、加熱乾燥により膜中の残留溶媒を完全に乾燥除去することが可能となる。その結果、残留溶媒に伴う電気的特性の劣化を防止できる。

【0015】また、好ましくは有機材料の融点以下、及び前記低揮発性の液状の溶媒の沸点以上の温度で加熱乾燥することがよい。これにより有機材料の熱的ダメージを完全に防止することができる。また、有機層が多層積層膜からなる場合、有機溶媒の沸点が、各層を形成する有機材料の変質温度又は前駆体の変換温度の内、最も低い温度以下であれば、より低温で残留溶媒を完全除去す

ることが可能となる。有機材料又はその前駆体としては、有機LEDディスプレイの有機層用の高分子発光材料又は前駆体、もしくは、有機LEDディスプレイの有機層用の公知の低分子発光材料等が挙げられる。

【0016】高分子発光材料としては、特に限定されず公知の材料をいずれも使用することができる。例えば、PFO、ポリ（ジアルキルフルオレン）（PDAF）、RO-PP、CN-PPP、ポリ〔2, 5-ビス〔2-（N, N, N-トリエチルアンモニウム）エトキシ〕-1, 4-フェニレン-オルト-1, 4-フェニレン〕ジプロマイド（PPP-NEt₃⁺）、ポリ〔2-メトキシ-5-（2'-エチルヘキシルオキシ）〕-パラフェニレンビニレン（MEH-PPV）、ポリ〔5-メトキシ（2-プロポキシサルフォニド）-1, 4-フェニレンビニレン〕（MPS-PPV）、ポリ〔2, 5-ビスヘキシルオキシ-1, 4-フェニレン（1-シアノビニレン）〕（CN-PPV）、ポリアルキルチオフェン（PAT）等が挙げられる。

【0017】低分子発光材料としては、特に限定されず公知の材料をいずれも使用することができる。例えば、テトラフェニルブタジエン（TPB）、クマリン、ナイルレッド、オキサジアゾール誘導体等が挙げられる。塗液には、導電性及び蛍光性のない高分子材料が含まれていてもよい。例えば、ポリカーボネート（PC）、ポリメチルメタクリレート（PMMA）等が挙げられる。

【0018】また、必要に応じてpH調整剤、粘度調整剤、浸透促進剤等の添加剤、有機LED用、有機光導電体用の公知のホール輸送材料（例えば、N, N'-ビス（3-メチルフェニル）-N, N'-ビス（フェニル）ベンジジン（TPD）、N, N'-ジ（ナフタレン-1-イル）-N, N'-ジフェニルベンジジン（NPD））等があるが、本発明は特にこれらに限定されるものではない）、電子輸送材料（例えば、オキサジアゾール誘導体（OXO）、アルミキノリル錯体（Alq₃））等があるが、本発明は特にこれらに限定されるものではない）等の電荷輸送材料、アクセプター、ドナー等のドーパント等を添加してもよい。

【0019】また、有機材料又はその前駆体を溶解もしくは分散させる溶媒には、20℃で10mmHg以下の蒸気圧を有する常温で低揮発性の液状の溶媒が少なくとも1種含まれている。そのような有機溶媒としては、特に限定されないが、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモエチルエーテル、グリセリン等の多価アルコール及びその誘導体、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン等のアミド化合物、シクロヘキサノンのような脂環族ケトン、1-ブチルアルコールのような脂肪族アルコール、オクタン、ノナン、デカン等の脂肪族炭化水素、クロロベンゼン、o-

ジクロロベンゼン、o-キシレン等のベンゼン誘導体が挙げられる。これら有機溶媒は、1種で又は複数種組合わせて使用することができる。

【0020】また、上記溶媒には、20℃での蒸気圧が10mmHgより大きな有機溶媒が含まれていてもよい。そのような有機溶媒としては、メタノール、ジクロロメタン、ベンゼン等が挙げられる。また、蒸気圧が大きな有機溶媒は、その使用量が、溶媒中で80重量%以下であることが好ましい。ここで、溶媒中の発光層形成用の有機材料又はその前駆体の添加量は、使用する溶媒及び材料によっても相違するが、10～0.01重量%の範囲であることが好ましい。0.01重量%未満の場合、粘度が低すぎるので好ましくなく、10重量%以上の場合、粘度が高すぎるので好ましくない。

【0021】次に、電荷輸送層形成用塗液としては、電荷輸送層形成用の導電性、蛍光性又はその両方の性質を有する有機材料又はその前駆体を、少なくとも20℃での蒸気圧が10mmHg以下である有機溶媒を含む溶媒に溶解又は分散させた塗液を用いることができる。

【0022】有機材料及びその前駆体としては、有機LED用、有機光導電体用の公知の高分子電荷輸送材料又はその前駆体、もしくは、有機LED用、有機光導電体用の公知の低分子電荷輸送材料が挙げられる。高分子電荷輸送材料としては、特に限定されず公知の材料をいずれも使用することができる。例えば、PPV、ポリナフタレンビニレン（PNV）、ポリアニリン（PANI）、3, 4-ポリエチレンジオキシチオフェン（PEDT）、ポリエチレンジオキシチオフェン（PEDOT）、ポリビニルカルバゾール（PVCz）、ポリTPD、ポリオキサジアゾール誘導体（ポリOXZ）等が挙げられる。高分子電荷輸送材料の前駆体としては、特に限定されず公知の材料をいずれも使用することができる。例えば、PPVの前駆体（Pre-PPV）、PNVの前駆体（Pre-PNV）等が挙げられる。

【0023】低分子電荷輸送材料としては、特に限定されず公知の材料をいずれも使用することができる。例えば、TPD、NPD、オキサジアゾール誘導体等が挙げられる。塗液には、導電性及び蛍光性のない高分子材料が含まれていてもよい。例えば、PC、PMMA等が挙げられる。また、必要に応じてpH調整剤、粘度調整剤、浸透促進剤等の添加剤、アクセプター、ドナー等のドーパント等を添加してもよい。溶媒には、上記発光層形成用塗液で挙げた有機溶媒をいずれも使用することができる。

【0024】ここで、溶媒中の電荷輸送層形成用の有機材料又はその前駆体の添加量は、使用する溶媒及び材料によっても相違するが、10～0.01重量%の範囲であることが好ましい。0.01重量%未満の場合、粘度が低くなりすぎるので好ましくなく、10重量%以上の場合、粘度が高くなりすぎるので好ましくない。また、図1の有機LEDディスプレイには、各画素の発光層の重なり、膜厚分布を考慮すると、各画素間に隔壁5を形

成したほうが好ましい。更に、コントラストの観点から、基板の外側には、偏光板7が設けられていることが好ましい。更にまた、信頼性の観点からは、有機LED素子の第2電極上には、封止膜又は封止基板6を設けることが好ましい。

【0025】図1の有機LEDの基板1としては、特に限定されず公知の材料をいずれも使用することができる。例えば、石英基板、ガラス基板、プラスチック基板等が挙げられる。また、有機層3は、1層又は複数層からなり、その内の少なくとも1層が、本発明による有機LEDディスプレイの有機層形成用塗液を用いて形成される。

【0026】次に、基板及び第1電極が透明である場合は、有機層からの発光は、基板側から放出されるので、発光効率を高めるため、第2電極が反射電極であること、又は、第2電極上に反射膜を有することが好ましい。逆に、第2電極を透明材料で構成して、有機層からの発光を第2電極側から放出させることもできる。この場合には、第1電極が反射電極であること、又は、第1電極と基板との間に反射膜を有することが好ましい。

【0027】ここで、透明電極としては、CuI、ITO、SnO₂、ZnO等の透明材料を使用することができる。反射電極としては、アルミニウム、カルシウム等の金属、マグネシウム-銀、リチウム-アルミニウム等の合金、マグネシウム/銀のような金属同士の積層膜、フッ化リチウム/アルミニウムのような絶縁体と金属との積層膜等を使用することができる。更に、反射膜としては、公知の金属膜を使用することができる。

【0028】隔壁5は、単層構造であってもよいし、多層構造であってもよい。また、隔壁の材質としては、本発明の有機層に対して、不溶又は難溶であることが好ましい。また、ディスプレイとしての表示品位を上げる目的で、ブラックマトリクス用の材料を用いることがより好ましい。

【0029】次に、各画素に対応した第1電極間と第2電極間の接続方法について説明する。第1電極又は第2電極は、図2に示すように、それぞれの画素に独立の電極としてもよい。図2中、1は基板、2は第1電極、4は第2電極を意味する。また、図3に示すように、有機層に対応したストライプ状の第1電極と第2電極が、共通の基板上で互いに直交するように構成してもよい。更に、図4に示すように、第1電極又は第2電極が、薄膜トランジスタ(TFT)を、介して共通の電極(ソースバスライン、ゲートバスライン)に接続されていてもよい。図4中、11はTFT、12はソースバスライン、13はゲートバスラインを意味する。次に、有機LEDディスプレイの発光層の配置について説明する。

【0030】本発明の有機LEDディスプレイは、図5に示すように、ディスプレイの各部分が異なる発光色を持つエリアから構成されていてもよい。なお、図5は、

図2の第1電極上に発光層を配置した例である。図中、8は赤色発光画素、9緑色発光画素、10青色発光画素を意味している。

【0031】図5の構成以外にも、図6(a)に示すように、有機層が、マトリックス状に配置され、そのマトリックス状に配置された有機層が、好ましくは、各々が赤色(R)発光画素8、緑色(G)発光画素9、青色(B)発光画素10から構成されていてもよい。また、図6(a)の画素の配列に代えて、図6(b)及び(c)に示すような配列でもよい。更に、図6(d)に示すように、赤色(R)発光画素、緑色(G)発光画素、青色(B)発光画素の割合を1:1:1の比以外の比にしてもよい。また更に、各画素の発光面積は同一であっても、異なってもよい。なお、図6(a)はストライプ配置、図6(b)はモザイク配置、図6(c)はデルタ配置、図6(d)はスクウェア配置と称される。

【0032】次に、本発明による有機層の形成法について説明する。図7に示すように、本発明では、有機層をインクジェット方式により形成することが好ましい。図7中、14はインクジェットプリンターヘッドを意味する。ここで、本発明をみたす有機層が発光層の場合、第1電極上又は電荷輸送層上に発光層形成用塗液を吐出することで形成することができる。また、本発明をみたす有機層が電荷輸送層の場合、第1電極上、電荷輸送層上又は発光層上に電荷輸送層形成用塗液を吐出することで形成することができる。

【0033】なお、本発明では、有機層のうち少なくとも1層がインクジェット方式により形成されていさえすれば、他の層はどのような方法で形成してもよい。他の層の形成方法は、本発明の方法でもよく、公知の方法(例えば、真空蒸着法等のドライプロセスや、ディップコート、スピンコート法等のウェットプロセス)でもよい。ここで、有機層が多層積層膜からなる有機LEDディスプレイを作製する場合には、接する膜間での材料の混合を防ぐため、後に作製する層に使用する溶媒は先に形成してある層を溶解させないものを使用することが好ましい。

【0034】次に、1画素を形成する際には、1液のみの吐出でもよいし、図8に示すように多液を同一の場所に吐出させてもよいし、図9に示すように異なる場所に吐出させてよい。塗液を吐出するノズルは、各発光色で異なるノズルを用いることが好ましい。更に、1つの発光色でも、製造速度を考えると複数のノズルを用いることが好ましい。また、液の吐出方式としては、作製する有機LEDディスプレイの発光色の配置により、コンティニアスタイプでもよいし、オンデマンドタイプでもよい。また更に、熱による有機発光材料又はその前駆体を、溶解又は分散した塗液の変質を防ぐためピエゾ方式が好ましい。加熱乾燥は、本発明の条件を満たしさえす

れば、1層毎に行ってもよいし、多層膜を形成した後に
行ってもよいし、陰極を形成した後にしてもよい。

【0035】具体的には、有機層が1層からなる場合
においては、溶媒中に含まれる常温で低揮発性の有機溶媒
の沸点以上の温度で加熱乾燥する必要がある。更に、溶
媒の中で沸点の最も高い溶媒の沸点以上で加熱乾燥する
ことが好ましい。特に、溶媒の中で沸点の最も高い溶媒
の沸点以上、かつ、有機材料の変質温度以下で加熱乾燥
を行うことがより好ましい。更に、溶媒の中で沸点の最
も高い溶媒の沸点以上、かつ有機材料の融点以下で行う
ことがより好ましい。

【0036】加熱乾燥は、大気下、不活性ガス下で行っ
てもよい。この内、材料の酸化を防ぐために不活性ガス
下で行うことがより好ましい。また、大気圧下で行って
もよいが、減圧下で行ってもよい。また、有機層が、互
いに接する2層から構成されている場合は、加熱乾燥の
温度を、2つの層を形成する有機材料の融点のうち高い
方の融点以下にすることが好ましい。これにより層間で
の材料の混合を防ぐことが可能となり、その結果、素子
の電気的特性の劣化を防止することが可能となる。

【0037】更に、有機層が、3層以上から構成されて
いる場合は、層が接する界面が複数個存在することとな
る。そのため、加熱乾燥の温度は、互いに接する2つの
層の有機材料の融点の内、高い方の融点を比較して、最
も低い融点以下にすることが好ましい。これにより層間
での材料の混合を防ぐことが可能となり、その結果、素
子の電気的特性の劣化を防止することが可能となる。

【0038】具体的には、例えば、2層構造の場合、ITO
上に200℃の融点、160℃の融点を持つ有機材料を積層し
た場合は、接する2つの層を形成する有機材料の融点の
うち高い方の融点とは200℃である。従って、加熱乾燥
の温度は200℃以下となる。3層構造の場合、ITO上に180
℃の融点、200℃の融点、160℃の融点を持つ有機材料を
積層した場合は、互いに接する層を構成する有機材料と
は、180℃の融点の有機材料と200℃の融点を持つ有機
材料、200℃の融点を持つ有機材料と160℃の融
点を持つ有機材料のことである。互いに接する2つの層
(180℃と200℃、200℃と160℃)を形成する有機材
料の融点のうち高い融点とは、200℃と200℃である。従
って、加熱乾燥の温度は200℃以下となる。

【0039】しかし、同じ3層構造でも、ITO上に180℃
の融点、160℃の融点、200℃の融点を持つ有機材料を積
層した場合は、互いに接する層を構成する有機材料と
は、180℃の融点の有機材料と160℃の融点を持つ有機材
料、160℃の融点を持つ有機材料と200℃の融点を持つ有
機材料のことである。互いに接する2つの層(180℃と160
℃、160℃と200℃)を形成する有機材料の融点のうち
高い融点とは、180℃と200℃である。従って、この内の
低い融点とは180℃となり加熱乾燥の温度は180℃以下と
なる。

【0040】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明
するが、本発明はこれら実施例により限定されるものでは
ない。

（実施例1）20×50mmで、150nmの膜厚を持つITO付き
ガラス基板を、フォトリソグラフィ法に付して、4mm
ピッチで2mm幅の3本の陽極としてのITO透明ストライプ
電極を作製した。

【0041】次に、ガラス基板を、イソプロピルアルコ
ール、アセトン、純水を用いた各10分間の超音波洗浄
と、10分間のUVオゾン処理、10分間のO₂プラズマ処
理に付した。次に、PC0.6g、NPD0.14g、TPBO.12g及びP
BD0.14gを、クロロベンゼン9gに溶かして、緑色発光層
形成用塗液を作製した。次に、前記塗液を用いた市販のイン
クジェットプリンターにてガラス基板上に100nmの発
光層を形成した。次に、蒸着法により0.9nmのLiF層を
発光層上に形成し、陰極として、厚さ0.2μm、幅2mm、
ピッチ2mmのAl電極をシャドウマスクを用いた蒸着法に
より形成することで有機LEDディスプレイを得た。得
られた有機LEDディスプレイを、エポキシ樹脂を用い
て封止した。

【0042】（比較例1）クロロベンゼンの代わりにジ
クロロメタン9gを用いたこと以外は実施例1と同様に
して有機LEDディスプレイを得た。

【0043】（実施例2）発光層形成後に60℃で30分間
加熱処理を行ったこと以外は実施例1と同様にして有機
LEDディスプレイを得た。

【0044】（実施例3）発光層形成後に150℃で30分
間加熱処理を行ったこと以外は実施例1と同様にして有
機LEDディスプレイを得た。

【0045】（実施例4）クロロベンゼンの代わりにo-
ジクロロベンゼン9gを用いたこと以外は実施例1と同
様にして有機LEDディスプレイを得た。

【0046】（実施例5）発光層形成後に100℃で30分
間加熱処理を行ったこと以外は実施例4と同様にして有
機LEDディスプレイを得た。

【0047】（実施例6）発光層形成後に190℃で30分
間加熱処理を行ったこと以外は実施例4と同様にして有
機LEDディスプレイを得た。

【0048】（実施例7）発光層形成後に360℃で30分
間加熱処理を行ったこと以外は実施例4と同様にして有
機LEDディスプレイを得た。

【0049】（実施例8）20×50mmで、150nmの膜厚
を持つITO付きガラス基板を、フォトリソグラフィ法に
付して、4mmピッチで2mm幅の3本の陽極としてのITO
透明ストライプ電極を作製した。

【0050】次に、ガラス基板を、イソプロピルアルコ
ール、アセトン、純水を用いた各10分間の超音波洗浄
と、10分間のUVオゾン処理、10分間のO₂プラズマ処
理に付した。次に、PC0.8g及びNPD0.2gをクロロベンゼ

ン9gに溶かして正孔輸送層形成用塗液を作製した次に、前記塗液を用い市販のインクジェットプリンターにて80nmの正孔輸送層をガラス基板上に形成した。次に、ポリエチレンオキシド0.6g、NPD0.14g、C60.12g、PBD0.14gをo-キシレン9gに溶かして発光層形成用塗液を作製した

【0051】次に、前記塗液を用い市販のインクジェットプリンターにて60nmの発光層を正孔輸送層上に形成した。次に、PC0.8g及びPBD0.2gをクロロベンゼン9gに溶かして電子輸送層形成用塗液を作製した次に、前記塗液を用い市販のインクジェットプリンターにて80nmの電子輸送層を発光層上に形成した。次に、蒸着法により0.9nmのLiF層を電子輸送層上に形成し、陰極として、厚さ0.2μm、幅2mm、ピッチ2mmのAl電極をシャドウマスクを用いた蒸着法により形成することで有機LEDディスプレイを得た。得られた有機LEDディスプレイを、エポキシ樹脂を用いて封止した。

【0052】（実施例9）電子輸送層形成後に190℃で30分間加熱処理を行ったこと以外は実施例8と同様にして有機LEDディスプレイを得た。

【0053】（実施例10）電子輸送層形成後に250℃で30分間加熱処理を行ったこと以外は実施例8と同様にして有機LEDディスプレイを得た。

【0054】（実施例11）20×50mmで、150nmの膜厚を持つITO付きガラス基板を、フォトリソグラフィ法に付して、4mmピッチで2mm幅の3本の陽極としてのITO透明ストライプ電極を作製した。次に、ガラス基板を、イソプロピルアルコール、アセトン、純水を用いた各10分間の超音波洗浄と、10分間のUVオゾン処理、10分間のO₂プラズマ処理に付した。

【0055】次に、Pre-PPV0.01gをメタノールとシクロヘキサノールの70:30（重量比）の混合溶媒9.99gに溶かして緑色発光層形成用塗液を作製した。次に、前記塗液を用い市販のインクジェットプリンターにて100nmの発光層をガラス基板上に形成した。次に、窒素雰囲気下で180℃で2時間加熱処理し、Pre-PPVをPPVに変換した。次に、発光層上に真空蒸着法によりAlq₃を60nm積層し、電子輸送層とした。次に、蒸着法により0.9nmのLiF層を電子輸送層上に形成し、陰極として、厚さ0.2μm、幅2mm、ピッチ2mmのAl電極をシャドウマスクを用いた蒸着法により形成することにより有機LEDディスプレイを得た。得られた有機LEDディスプレイを、エポキシ樹脂を用いて封止した。

【0056】（比較例2）メタノールとシクロヘキサノールの混合溶媒の代わりに、メタノール9.99g用いたこと以外は実施例11と同様にして有機LEDディスプレイを得た。

【0057】（実施例12）メタノールとシクロヘキサノールの混合溶媒の代わりに、メタノールとグリセリンの70:30の混合溶媒を9.99g用いたこと以外は実施例11と同様にして有機LEDディスプレイを得た。

【0058】（実施例13）20×50mmで、150nmの膜厚を持つITO付きガラス基板を、フォトリソグラフィ法に付して、4mmピッチで2mm幅の3本の陽極としてのITO透明ストライプ電極を作製した。次に、ガラス基板を、イソプロピルアルコール、アセトン、純水を用いた各10分間の超音波洗浄と、10分間のUVオゾン処理、10分間のO₂プラズマ処理に付した。次に、3,4-ポリエチレンジオキシチオフェン（以下、PEDTと略す。）1gをメタノール9gに溶かした液を用いてスピンコート法により、60nmの正孔輸送層をガラス基板上に形成した。

【0059】次に、PAT0.01gをo-キシレン9.99gに溶かして赤色発光層形成用塗液を作製した。次に、前記塗液を用い市販のインクジェットプリンターにて100nmの発光層を正孔輸送層上に形成した。次に、蒸着法により0.9nmのLiF層を発光層上に形成し、陰極として、厚さ0.2μm、幅2mm、ピッチ2mmのAl電極をシャドウマスクを用いた蒸着法により形成することで有機LEDディスプレイを得た。得られた有機LEDディスプレイを、エポキシ樹脂を用いて封止した。

【0060】（比較例3）o-キシレンの代わりに、ベンゼンを9.99g用いたこと以外は実施例13と同様にして有機LEDディスプレイを得た。

【0061】（比較例4）発光層形成後に140℃で30分間加熱処理を行ったこと以外は比較例3と同様にして有機LEDディスプレイを得た。

【0062】（実施例14）発光層形成後に160℃で30分間加熱処理を行ったこと以外は実施例13と同様にして有機LEDディスプレイを得た。

【0063】以上の実施例により作製したディスプレイに直流電圧を印加したときの200mA/cm²での、電気的特性としての輝度を測定した。得られた結果を表1に示す。また、以上の実施例により作製した塗液を使用して、インクジェットプリンターにより吐出試験を行った結果も合わせて表1に示す。なお、吐出試験の評価基準は、○を100回で吐出不良が生じなかったものとし、×を100回未満で吐出不良が生じたものとした。

【0064】

【表1】

	有機溶媒			有機材料等		加熱温度 (℃)	電気特性 輝度 (cd/m ²)	吐出 試験
	有機溶媒	沸点 (℃)	蒸気圧 (mmHg)	有機材料等	融点/ 変質温度 (℃)			
実施例 1	クロロベンゼン	132	8.99	PC	210/330	—	28	○
比較例 1	ジクロロメタン	40	356	PC	210/330	—	24	×
実施例 2	クロロベンゼン	132	8.99	PC	210/330	60	64	○
実施例 3	クロロベンゼン	132	8.99	PC	210/330	150	166	○
実施例 4	o-ジクロロベンゼン	180	1.00	PC	210/330	—	28	○
実施例 5	o-ジクロロベンゼン	180	1.00	PC	210/330	100	60	○
実施例 6	o-ジクロロベンゼン	180	1.00	PC	210/330	190	152	○
実施例 7	o-ジクロロベンゼン	180	1.00	PC	210/330	360	40	○
実施例 8	o-ジクロロベンゼン	180	1.00	PC	210/330	—	178	○
	o-キシレン	142	4.87	PEO	150/300			○
	o-ジクロロベンゼン	180	1.00	PC	210/330			○
実施例 9	o-ジクロロベンゼン	180	1.00	PC	210/330	190	340	○
	o-キシレン	142	4.87	PEO	150/300			○
	o-ジクロロベンゼン	180	1.00	PC	210/330			○
実施例 10	o-ジクロロベンゼン	180	1.00	PC	210/330	250	140	○
	o-キシレン	142	4.87	PEO	150/300			○
	o-ジクロロベンゼン	180	1.00	PC	210/330			○
実施例 11	メタノール	65	97.3	Pre-PPV	>300	180	1200	○
	シクロヘキサノール	161	0.9					
比較例 2	メタノール	65	97.3	Pre-PPV	>300	180	300	×
実施例 12	メタノール	65	97.3	Pre-PPV	>300	180	250	○
	グリセリン	290	0.000006					
実施例 13	o-キシレン	142	4.87	PAT	>300	—	170	○
実施例 14	o-キシレン	142	4.87	PAT	>300	150	350	○
比較例 3	ベンゼン	80	75.2	PAT	>300	—	160	×
比較例 4	ベンゼン	80	75.2	PAT	>300	140	180	×

表 1 から、10mmHg 以下の 20℃での蒸気圧の溶媒を使用した塗液は、ノズルでの目詰まりが生じず、インクジェットプリンター方式に使用するのに適していることが分かった。また、実施例 1 と比較例 1、実施例 13 と比較例 3 を比較すると、輝度を劣化させることなくインクジェットプリンタ方式で発光層を形成できることが分かった。

【0065】更に、実施例 2 と 3、実施例 4～7、実施例 8 と 9、実施例 13 と 14 とを比較すると、有機材料の変質温度以下で加熱乾燥を行うことで、輝度を向上させることが分かった。

【0066】(実施例 15) 130nmの膜厚を持つITO付きガラス基板を、フォトリソグラフィ法により、220μmピッチで200μm幅の陽極としてのITOからなるストライプ状の透明電極を作製した。次に、ガラス基板を、イソプロピルアルコール、アセトン、純水を用いた各 10 分間の超音波洗浄と、10分間のUVオゾン処理、10分間のO₂プラズマ処理に付した。次に、感光性ポリイミドを用

いて、透明電極と平行の方向には220μmピッチ、40μm幅、5μm膜厚で、透明電極と直行する方向には320μmピッチで、40μm幅、5μm膜厚の格子状の隔壁をフォトリソ法により作製した。次に、実施例 4 と同様にしてガラス基板上にストライプ状の青色発光層を形成した。

【0067】次に、実施例 13 と同様にしてガラス基板上で青色発光層と平行に緑色発光層を形成した。次に、実施例 18 と同様にしてガラス基板上で青色発光層と平行に赤色発光層を形成した。次に、蒸着法により0.9nmのLiF層を各発光層上に形成し、陰極として、厚さ0.2μm、幅300μm、ピッチ320μmのAl電極をシャドウマスクを用いた蒸着法により形成することで有機LEDディスプレイを得た。得られた有機LEDディスプレイを、エポキシ樹脂を用いて封止した。以上のようにして作製した有機LEDディスプレイは、陽極及び陰極間でのショートは観測されなかった。また、作製した有機LEDディスプレイに40Vのパルス電圧を印加することで赤、緑、青の発光が観測された。

【0068】（実施例16）ガラス基板上に、薄膜トランジスタを形成してから、実施例15と同様の陽極及び隔壁を形成した。次に、実施例15と同様にして青色、緑色、赤色の発光層を形成した。次に、蒸着法により0.9nmのLiF層を発光層上に形成し、陰極として、厚さ0.2μm、幅300μm、ピッチ320μmのAl電極をシャドウマスクを用いた蒸着法により形成することで有機LEDディスプレイを得た。得られた有機LEDディスプレイを、エポキシ樹脂を用いて封止した。以上のようにして作製した有機LEDディスプレイに5V直流電圧を印加することで赤、緑、青の発光が観測された。

【0069】

【発明の効果】本発明の塗液によれば、溶媒中に20℃10mmHg以下の蒸気圧を有する低揮発性の液状の溶媒を少なくとも1種類使用することにより、塗液を基板、電極又は有機膜上に吐出した後でも、塗液をウェット状態に続けことが可能となる。その結果、平坦な膜を形成することができ、発光ムラを解消することが可能となる。また、吐出した塗液に接するように、更に塗液を吐出した際に、先に吐出した塗液と後に吐出した塗液とをウェット状態で混合することができるので、従来膜内に生じていた界面の形成を防ぐことができる。そのため、界面の形成に伴う、電気特性の劣化を防止することが可能となる。

【0070】また、前記溶媒が含有されることにより塗液の揮発性が低下し、その結果、ノズルでの目詰まりを防止することが可能となる。また、溶媒中の常温で低揮発性の液状の有機溶媒が、有機材料の変質温度又は前駆体の有機材料への変換温度以下の沸点を有する場合、有機材料の変性温度以下又は前駆体の変換温度以上で加熱乾燥すれば、有機材料に分解、変質等の熱的ダメージを与えることなく、残留溶媒を完全に乾燥除去することが可能となる。よって、残留溶媒に伴う電気的特性の劣化を防止できる。また、更に溶媒中の常温で低揮発性の液状の有機溶媒が、有機材料の融点以下の沸点を有する場合、完全に電気的特性の劣化を防止できる。

【0071】また、有機層が多層積層膜からなる場合、有機溶媒の沸点を、各層を形成する有機材料の変質温度又は前駆体の変換温度の内最も低い温度以下にすることで、より低い加熱条件で残留溶媒を完全除去することが可能となる。また、本発明の塗液を用い、インクジェット方式により形成される有機層を少なくとも1層含む2層積層膜を有する有機LEDディスプレイの製造工程において、加熱乾燥の温度を、上記条件を満たし、かつ、接する2つの層を形成する有機材料の融点のうち高い方の融点以下に設定することで、加熱乾燥により接する2層が混じり合うことによる、素子の電気的特性の劣化を防止することが可能となる。

【0072】また、本発明の塗液を用い、インクジェット方式により形成される有機層を少なくとも1層を含む

3層以上の多層積層膜を有する有機LEDディスプレイは、層が接する界面が複数個存在する。この場合、加熱乾燥の温度を、互いに接する2つの層の有機材料の融点のうち高い方の融点と、他の互いに接する2つの層の有機材料の融点のうち高い方の融点とを比較して、最も低い融点以下の温度に設定することで接する層が混じり合うことによる、素子の電気的特性の劣化を防止することが可能となる。

【0073】以上、本発明によれば、従来のインクジェット方法を用いて作製した有機LEDディスプレイで問題になっていた、表面形状、層内部で形成される界面、残留溶剤による電気的特性の劣化、インクジェットブリッターのノズルでの目詰まり等の問題を解決することが可能となり、優れた電気的特性を持つ有機LEDディスプレイを簡単に、安価に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機LEDディスプレイの概念断面図である。

【図2】本発明の有機LEDディスプレイの概念部分平面透視図である。

【図3】本発明の有機LEDディスプレイの概念部分平面透視図である。

【図4】本発明の有機LEDディスプレイの概念部分平面透視図である。

【図5】本発明の有機LEDディスプレイの発光層の配置の概念部分平面図である。

【図6】本発明の有機LEDディスプレイの発光層の配置の概念部分平面図である。

【図7】本発明のインクジェット方式による有機層の形成工程の概略図である。

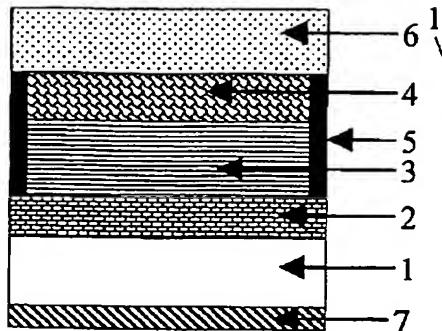
【図8】本発明のインクジェット方式による有機層の形成工程の概念部分断面図と概念部分平面図である。

【図9】本発明のインクジェット方式による有機層の形成工程の概念部分断面図と概念部分平面図である。

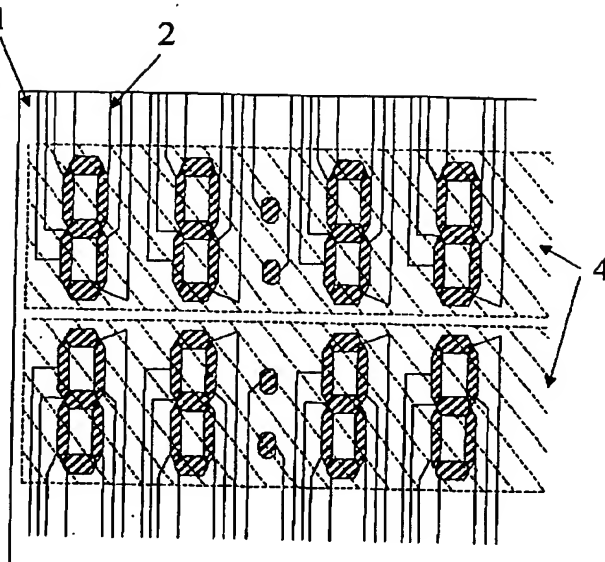
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 第1電極
- 3 有機層
- 4 第2電極
- 5 隔壁
- 6 封止膜又は封止基板
- 7 偏光板
- 8 赤色発光画素
- 9 緑色発光画素
- 10 青色発光画素
- 11 TFT
- 12 ソースバスライン
- 13 ゲートバスライン
- 14 インクジェットブリッターヘッド

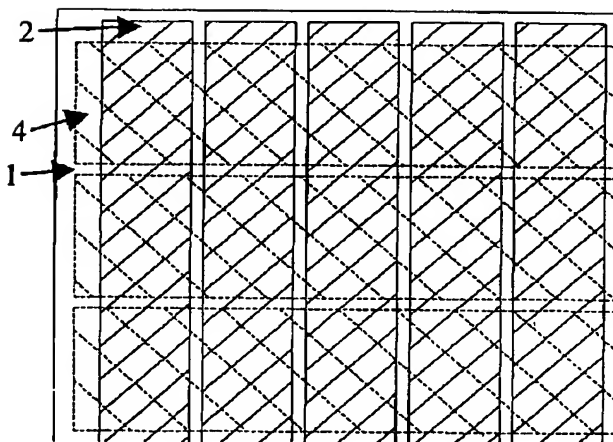
【図1】



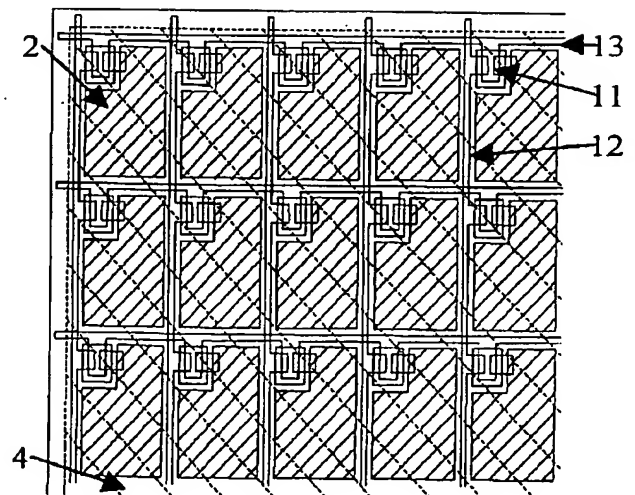
【図2】



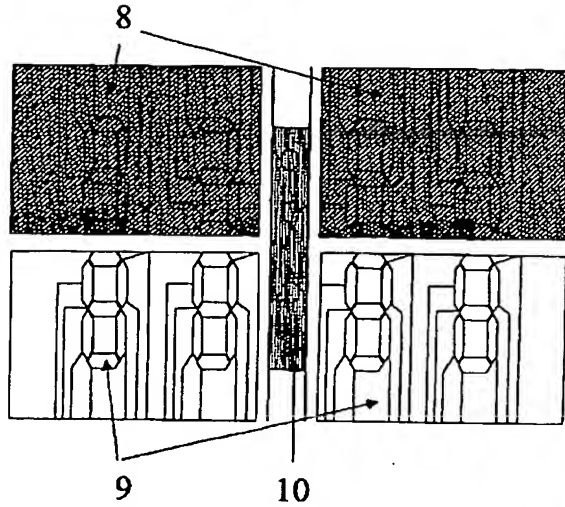
【図3】



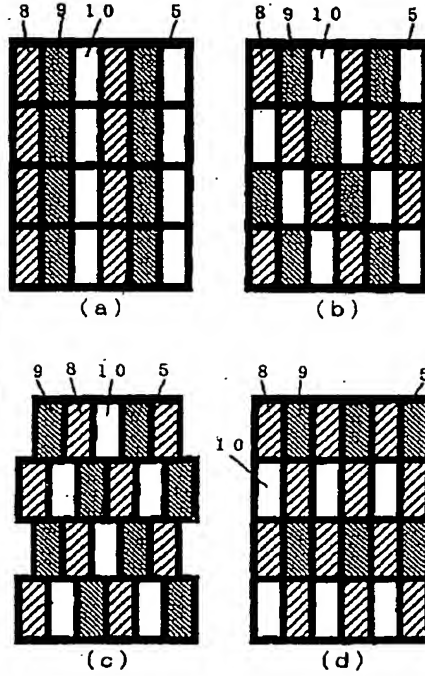
【図4】



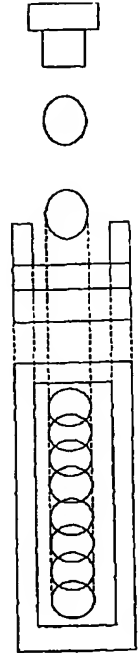
【図5】



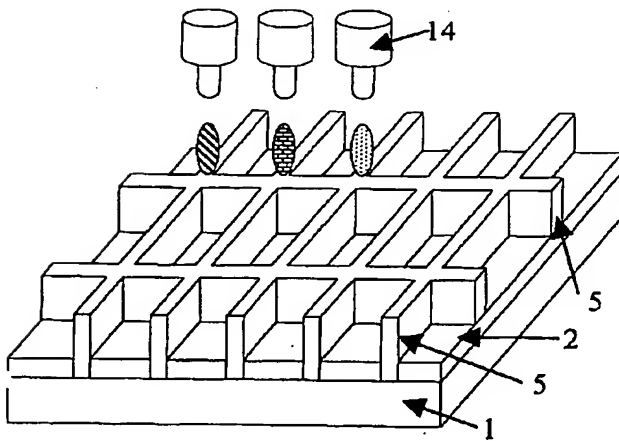
【図6】



【図9】



【図7】



【図8】

